Über einige elektrochemische Apparate und Zersetzungen aus dem Gebiete der organischen Chemie.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Adolf Herzog

aus Würzburg.

ACAD. BIBLIOTHEK ERLANGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 5. März 1908.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1908.

166

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.

Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Einleitung.

Die sukzessive Reduktion der aromatischen Nitrokörper wurde von Bamberger[1]) völlig aufgeklärt. Es gelang ihm, bei der Reduktion von Nitrobenzol als Zwischenphasen Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin, Azooxybenzol, Azobenzol etc. zu fassen. Während nun Bamberger auf chemischem Wege diese Reduktionen ausführte, haben Gattermann, Elbs, Haber, Häussermann u. a. die Reduktion von Nitrokörpern in saurer wie in alkalischer Lösung auf elektrochemischem Wege studiert. In schwach saurer alkoholischer Lösung läßt sich Nitrobenzol bis zum Anilin reduzieren.

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 6H = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

In stark saurer Lösung geht die Reduktion nur bis zum Phenylhydroxylamin, das sich dann unter dem Einfluß der konzentrierten Säure zu p-Aminophenol umlagert und so nicht mehr weiter reduziert werden kann.

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 4H = H_2O + C_6H_5 \cdot NHOH \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2\,(1) \\ \diagdown OH\,(4) \end{matrix}.$$

In alkalischer Lösung geht die Reduktion bis zum Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin, die sich dann unter dem Einfluß der Natronlauge zu Azooxybenzol chemisch umsetzen.

$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5 \cdot NHOH = C_6H_5 \cdot \overset{\diagdown O \diagup}{N} - N \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

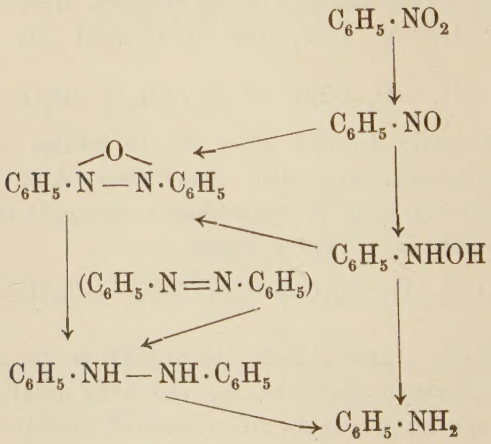
[1]) Berichte 30, 2278.

Das neu gebildete Azooxybenzol wird nun weiter reduziert zu Hydrazobenzol, welches sich mit noch vorhandenem Nitrobenzol rasch zu Azobenzol und Azooxybenzol umsetzt. Außerdem wird Hydrazobenzol auch durch den Luftsauerstoff zu Azobenzol oxydiert.

$$3C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5 + 2C_6H_5 \cdot NO_2 =$$
$$3C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N - N} \cdot C_6H_5 + 3H_2O$$
$$C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5 + O = C_6H_5 \cdot N = NC_6H_5 + H_2O.$$

F. Haber hat nun die verschiedenen Zwischenphasen durch spezifische Reaktionen[1]) festgestellt und nachgewiesen, daß — wie auch zu erwarten — alle diese Zwischenstufen auch bei der elektrochemischen Reduktion des Nitrobenzols sich bilden. Je nach den Versuchsbedingungen, Reduktion in saurer oder alkoholischer Lösung, lassen sich die einen oder anderen Produkte festhalten. Für den Reduktionsverlauf in diesen beiden Fällen hat er die beiden folgenden Schemata aufgestellt[2]). Und zwar bedeuten die senkrechten Pfeile die elektrochemischen Prozesse, die schrägen die rein chemischen Umsetzungen.

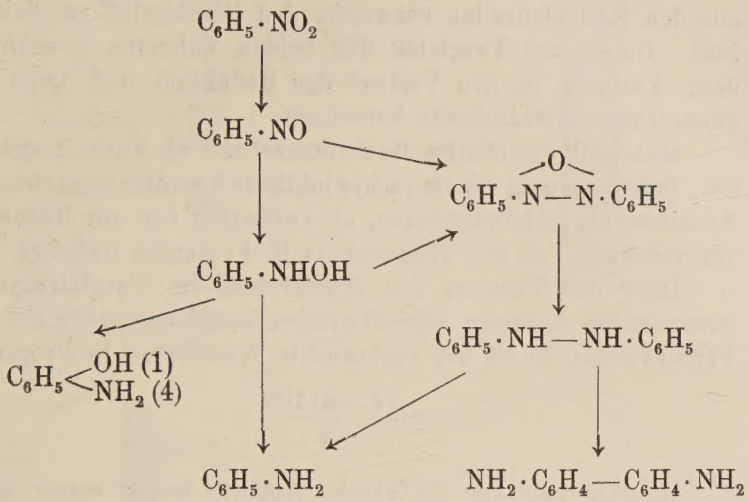
Alkalisch-alkoholische Lösung:



[1]) Ibid., 509.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 508; **4**, 509.

Alkoholisch-saure Lösung:



I.

Apparatur und Versuchsanordnung.

Es wurde mir nun die Aufgabe gestellt, eine Anzahl von Körpern, die Henrich und seine Schüler[1]) bei ihren Arbeiten über Nitro- und Nitrosophenole erhalten hatten, der Elektroreduktion nach der einen oder anderen Methode zu unterziehen.

Da wir besonders durch die hervorragenden Arbeiten Tafels in der Lage sind, den Verlauf und das Ende der Elektroreduktion messend zu verfolgen sowie die Stromausbeute zu bestimmen, so suchte ich diese Arbeitsmethoden auch auf die Reduktion der erwähnten Nitrokörper zu übertragen.

Tafel[2]) schreibt über seine Arbeitsmethode: „Für diese Untersuchung (Reduktion von Kaffeïn u. a.) habe ich mir ein Verfahren konstruiert, welches Eintreten oder Nichteintreten einer Reduktion und dann den zeitlichen Verlaut derselben bequem und unter den gleichen Versuchsbedingungen zu beobachten gestattet, unter welchen die elektrochemische Reduktion als präparative chemische Methode zweckmäßige Anwendung findet."

Tafel schaltet in demselben Stromkreis die Reduktions-

[1]) Monatshefte f. Chemie 18, 150, 159.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 187 ff.

zelle und ein Knallgasvoltameter hintereinander und mißt den aus den Kathodenzellen entweichenden Wasserstoff zu gleicher Zeit. Durch den Vergleich der beiden Volumina gewinnt er dann Einblick in den Verlauf der Reduktion und kann die momentane Stromausbeute berechnen.

Man stellt gewöhnlich die Stromausbeute als Kurve graphisch dar, indem man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Abszissen die Ablesungszeiten, als Ordinaten den zur Reduktion verbrauchten Teil des Wasserstoffs in Prozenten aufträgt.

Ist v das Volumen des Wasserstoffs im Vergleichsvoltameter, z das Volumen des entweichenden Wasserstoffs aus der Versuchszelle, so ist der verbrauchte Wasserstoff in Prozenten

$$= \frac{(v-z)\,100}{v},$$

Da mir nun der Tafelsche Apparat wegen seiner Kostspieligkeit nicht zur Verfügung stand, so konstruierte ich mir eine andere Vorrichtung, die die Messung des in einer bestimmten Zeit aus Reduktionszelle und Vergleichsvoltameter entweichenden Wasserstoffs mit einer für unsere Zwecke hinreichenden Genauigkeit gestattete.

In der Hauptsache besteht der Apparat aus der Reduktionszelle I, dem Voltameter II und dem adaptierten Azotometer III.

Die Reduktionszelle I ist zusammengestellt, wie folgt: Die Tonzelle A ist durch den Gummistopfen B, der drei Bohrungen besitzt, gasdicht verschlossen.

Durch die mittlere geht die Kathode C aus chemisch reinstem Blei oder Platin, durch die zweite das T-Rohr D, das durch den Hahn E geschlossen werden kann. Eine dritte Bohrung führt ein Thermometer in das Innere der Zelle.

Außen befindet sich die zylindrische Bleianode F, die durch die Glaswinkel GG von der Tonzelle in bestimmter Entfernung gehalten wird.

Die Voltameterzelle II ist genau so konstruiert wie die Zersetzungszelle, mit Ausnahme der Thermometerbohrung und der Elektrolysierflüssigkeit, welche hier durch verdünnte Schwefelsäure 1:3 gebildet wird. Auch hier kann das T-Rohr durch den Hahn H geschlossen werden.

Die beiden T-Rohre von I und II stehen durch eine dick-

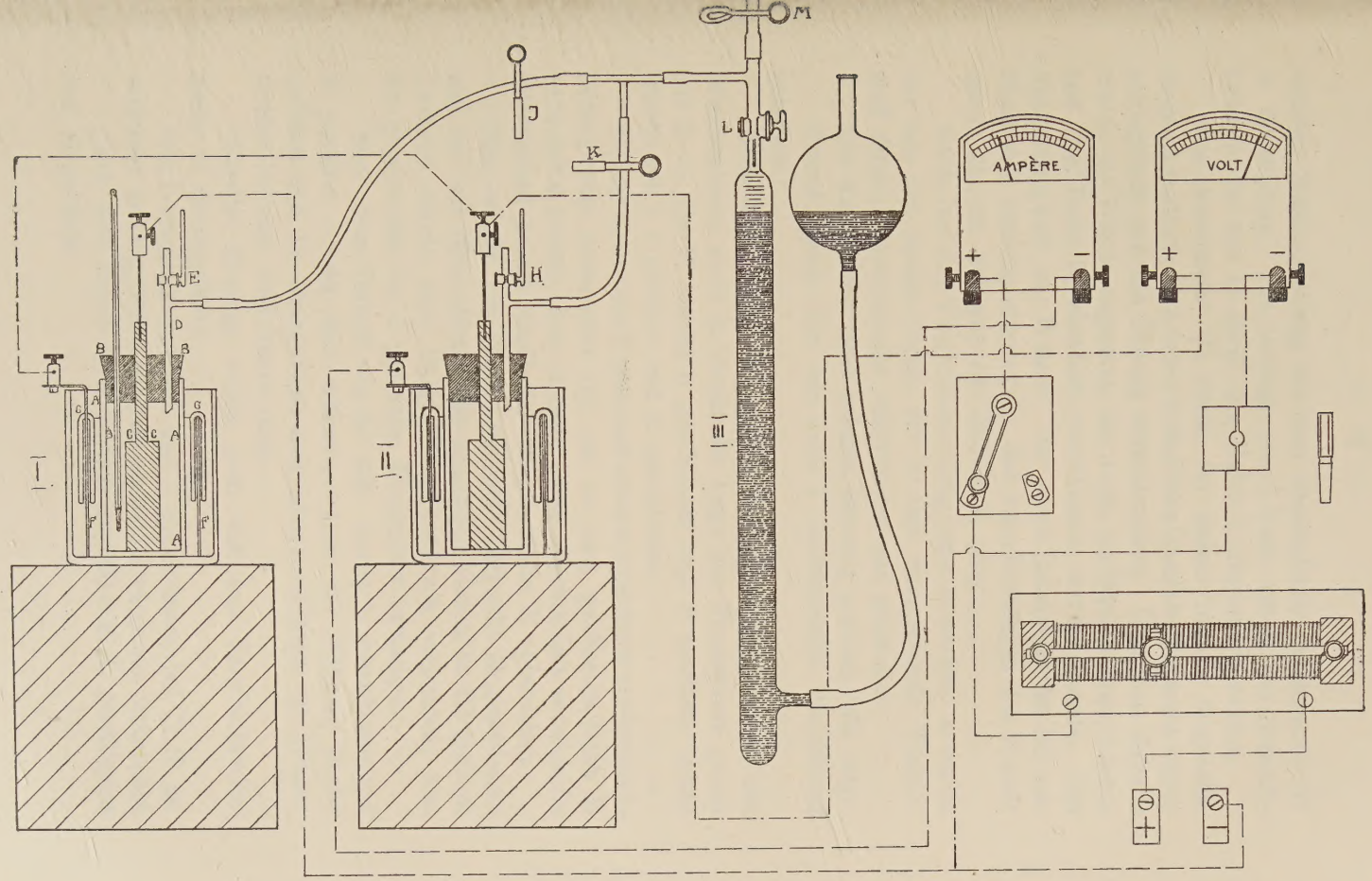


Fig. 1.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0036

wandige Schlauchleitung mit dem abgeänderten Azotometer III in Verbindung. Die Leitung von I kann durch den Quetschhahn J, die von II durch den Hahn K abgesperrt werden.

Das Azotometer III wurde für unsere Zwecke folgendermaßen adaptiert: Das unten befindliche Gaseinleitungsrohr wurde abgesprengt und die Öffnung zugeschmolzen. Über dem Hahn L wurde ein T-Rohr angesetzt, das durch ein Stück Gummischlauch und den Hahn M ebenfalls verschlossen werden konnte. Die Sperrflüssigkeit war Wasser. Der obere Ruhepunkt der Niveaubirne war derartig angebracht, daß beim Einhängen das Wasser genau bis zur Bohrung des Hahnes L stieg.

Sollte nun eine Vergleichsmessung gemacht werden, so wurde der aus den beiden Zellen pro 60 Sek. entweichende Wasserstoff direkt hintereinander aufgefangen und gemessen.

Die Ausführung einer solchen Messung geschah, wie folgt:

Zuerst wurde der bei Zelle I entweichende Wasserstoff gemessen:

Beim Azotometer III wurden L und M geöffnet — das Wasserniveau stand ja durch die Lage der Niveaubirne genau auf 0 —, bei II wurde K geschlossen und H geöffnet. Dann wurde bei I J geöffnet und E geschlossen.

Der entweichende Wasserstoff strömte jetzt durch die Schlauchleitung zum Azotometer III, wo er beim geöffneten Hahn M entweichen konnte. Der in Zelle II zu gleicher Zeit entwickelte Wasserstoff konnte durch den offenen Hahn H entweichen.

Nun wurde bei einem genauen Zeitpunkt M geschlossen und mit der Niveaubirne dem sinkenden Niveau in III gefolgt. Dadurch wurde jeder Unter- und Überdruck vermieden, was ein gelegentlich auf I gesetztes Manometer bestätigte.

Nach dem Verlauf von 60 Sek. wurde L geschlossen und M geöffnet. Nach dem Ablesen wurde der Hahn L wieder geöffnet und die Niveaubirne aufgehängt, wodurch das Wasser wieder bis zum Nullpunkte stieg.

Dieselbe Messung wurde jetzt mit dem Vergleichsvoltameter II durchgeführt:

Bei I wurde E geöffnet und J geschlossen, bei II H geschlossen und K geöffnet, das Azotometer III war schon vorbereitet.

Auch hier wurde nach Verlauf von 60 Sek. L geschlossen und M geöffnet.

Bei einiger Übung sind die beiden Messungen und die Umschaltung in $2^1/_2$ Min. leicht auszuführen.

Wenn auch hier einzuwerfen ist, daß die beiden zum Vergleich gezogenen Wasserstoffmengen nicht zu genau derselben Zeit der Apparatur entnommen sind, so kann doch entgegnet werden, daß der Verlauf der Reduktionen derart gleichmäßig war, daß ein Zeitintervall von 90 Sek. zwischen den Ablesungen eine Störung in der Stromausbeutekurve nicht verursacht hat.

Es war ja auch nicht der Zweck, absolut genaue Messungen vorzunehmen, sondern nur über den Verlauf der Reduktion ein Bild zu bekommen.

Um auch zu verhindern, daß eine bestimmte Stromstärke überschritten wurde durch bessere Leitfähigkeit der Elektrolysierflüssigkeit infolge von Temperatursteigerung oder durch Ausfallen eines Reduktionsproduktes, wurde in den Stromkreis ein automatischer Ausschalter mit eingeschlossen, der auf jede beliebige Stromstärke eingestellt werden konnte.

Auch erwies er sich bei vielen Versuchen als Schutz für das Amperemeter, wenn der Widerstand der Elektrolysierflüssigkeit sehr gering war und der Regulierwiderstand, auch wenn er vollständig eingeschaltet war, nicht ausreichte, so daß ein zu starker Stromstoß in die Leitung geschickt wurde.

In solchen Fällen arbeitete der automatische Ausschalter sehr exakt und ersetzte so die Sicherung vollständig.

Das Prinzip dieses Apparates war, daß ein in den Stromkreis geschalteter Elektromagnet einen durch eine Feder verstellbaren Anker bei einer gewissen Stromstärke anzog.

Hierdurch konnte durch Auslösung einer Sperrvorrichtung und Hebelübersetzung der Stromkreis unterbrochen werden, oder es wurde zur Erhöhung der Empfindlichkeit dieser Elektromagnet aus einem Relais konstruiert, das durch einen zweiten, vom ersten unabhängigen Stromkreis den ersten durch einen Ausschalter unterbrach.

Der Automat bestand in der Hauptsache aus dem Relais I und dem Ausschalter II. Der in den Hauptstromkreis geschaltete Elektromagnet A zog den Anker B an, der um die Achse C beweglich war und durch die Stellfeder E auf verschiedene Stromstärken eingestellt werden konnte.

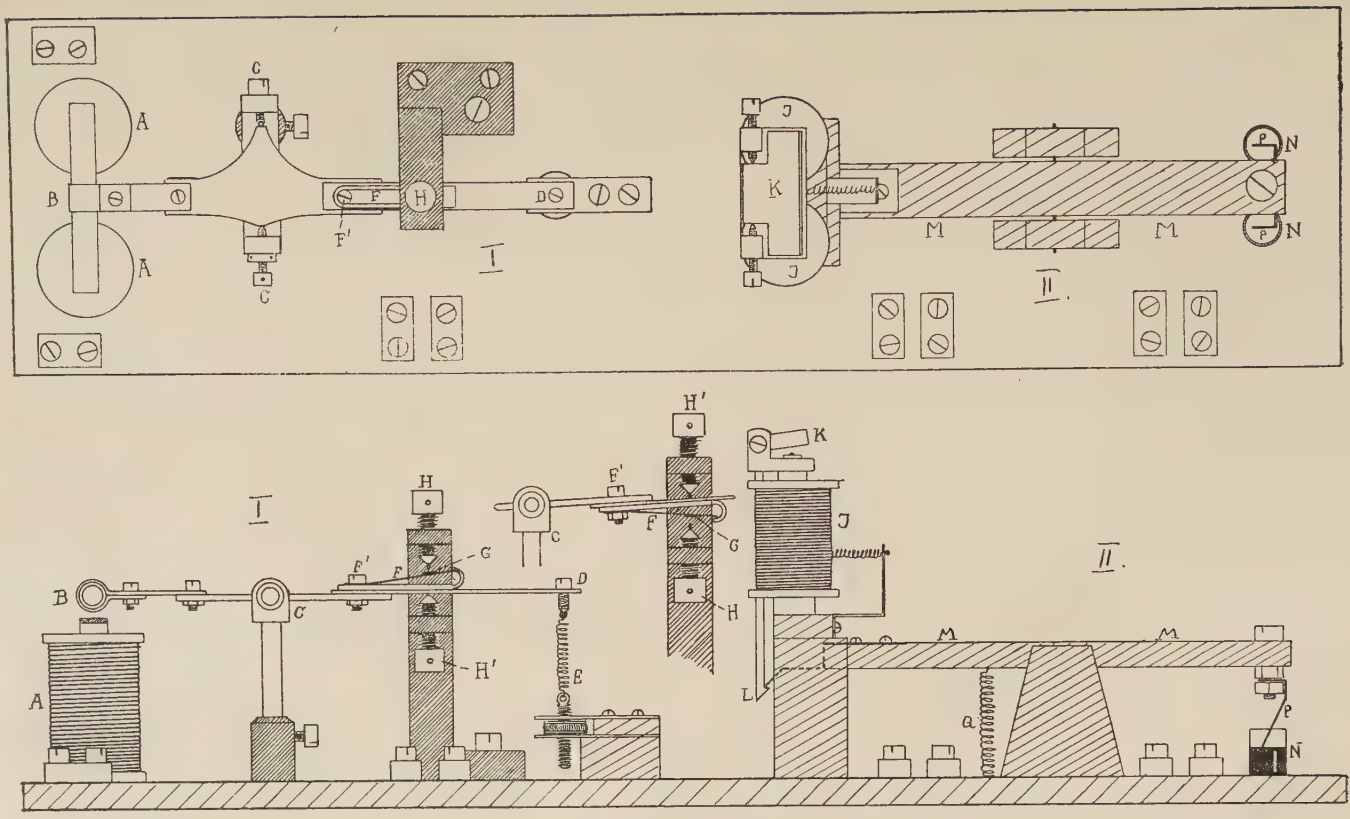


Fig. 2a und 2b.

Floß nun ein zu starker Strom durch den Magneten A, so wurde B angezogen. Dadurch stieß der Platinkontakt G der Feder F an die Platinspitze der Schraube H, wodurch der zweite Stromkreis geschlossen wurde.

Die Entfernung GH konnte durch die unten sitzende Schraube H' reguliert werden, die eine isolierende Ebonitspitze besaß.

Durch den Stromschluß bei GH wurde nun bei II der Elektromagnet J erregt. Dieser zog den Anker K an und löste durch die Arretierung L den Hebel M aus, der durch die Feder Q sehr rasch herabgezogen wurde.

Hierdurch wurde der Kupferbügel P aus den beiden Quecksilbernäpfen NN gerissen, wodurch der Hauptstromkreis unterbrochen wurde.

Durch diese Konstruktion als Relaisauschalter konnte eine Empfindlichkeit bis auf 0,05 Amp. erzielt werden.

Der ganze Apparat wurde auf einem größeren Schaltbrett montiert, wobei er auch durch einen Stöpselausschalter kurz geschlossen werden konnte.

Die ganzen Armaturteile des Apparates stammten von alten Telephonrelais' und Klappensignalen, wie sie bei den k. b. Telegraphenwerkstätten um billiges Geld zu haben sind.

Im vorhergehenden ist beschrieben, wie der Automat bei einer bestimmten Maximalstromstärke ausschaltete.

Mit einer Abänderung kann er auch als Minimalausschalter benutzt werden. Er schaltet dann selbsttätig aus, wenn die Stromstärke bis zu einem gewissen Betrag gesunken ist.

Zu diesem Zwecke wird an dem Ankerhebel eine kleine Änderung vorgenommen: Der Kontaktteil von der Schraube F' ab wird umgedreht, wobei natürlich die Schraube D wieder gedreht werden muß (siehe Zeichnung), dann werden die Schrauben H und H' vertauscht und die Stellfeder E etwas nachgelassen.

Der Unterschied gegen die vorherige Anordnung ist nun, daß der Anker B bei Stromschluß stets angezogen ist. Der jetzt unten befindliche Platinkontakt G steht über der Schraube H.

Sinkt nun aus irgend einem Anlaß die Stromstärke, so wird durch die Feder E der Anker weggezogen, das Platinblättchen G stößt an den Kontaktstift von H, und der zweite Stromkreis ist geschlossen.

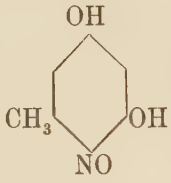
Dieser schaltet dann den Hauptstromkreis durch den Elektromagneten J wie vorher aus.

Natürlich muß dann die Stromstärke im ersten Stromkreis sofort wieder auf den bestimmten Betrag einreguliert werden, da sonst der Elektromagnet J ständig unter Strom bleibt.

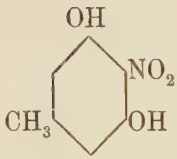
II.

Reduktion von Nitro- und Nitrosophenolen.

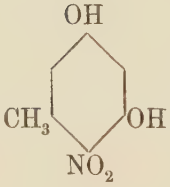
Es standen mir folgende Nitro- und Nitrosokörper zur Verfügung:

I. 

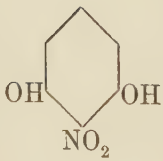
Nitrosoorcin.

II. 

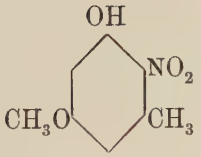
α-Nitroorcin.

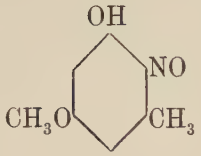
III. 

β-Nitroorcin.

IV. 

α-Nitroresorcin.

V.  α-Nitroorcinmonomethyläther.

VI.  Nitrosoorcinmonomethyläther.

Reduktion von Nitrosoorcin mit Platinelektroden.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g Nitrosoorcin, gelöst in 34 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser zugegeben, dann auf 42·0 ccm mit reiner konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 $cm^2 = 1{\cdot}5$ Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	5,2	40,0	$6^1/_2$	0,9	7,1
$^1/_4$	3,7	28,5	7	0,7	5,6
$^1/_2$	3,1	23,5	8	0,7	5,5
$^3/_4$	2,8	21,4	9	0,6	5,3
$1^1/_4$	2,8	21,4	10	0,5	4,0
$1^3/_4$	2,8	21,4	11	0,4	3,7
$2^1/_4$	2,7	20,6	12	0,4	3,2
3	2,2	17,0	$12^1/_2$	0,2	3,1
4	1,3	10,7	13	0,1	0,9
5	1,2	10,3	14	0,0	0,0
$5^1/_2$	1,1	8,9			

Die Reduktion wurde mehrmals durchgeführt und ergab ähnliche Kurven. Jedoch bestand das Reduktionsprodukt aus einem schwarzbraunen Körper, von dem sich mit kochendem Wasser nur eine geringe Menge eines lachsfarbenen Produktes extrahieren ließ. Es schien, als ob der bei der Reduktion gebildete Körper im Innern des Kathodenraums sofort wieder oxydiert würde. Dies konnte nur dadurch möglich sein, daß

durch Kataphorese aus dem Anodenraum Sauerstoff mit in das Innere der Tonzelle gerissen worden war. Es wurde daher, um dies zu verhindern, eine Versuchsanordnung aufgebaut, bei der ein ziemlich weites Becherglas als Badraum verwendet wurde, so daß zwischen Tonzelle und Anode ca 3 cm Abstand waren.

Das Reduktionsprodukt bei dieser Anordnung war ein heller Kristallbrei, der sofort über Asbest abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde.

Aus Wasser umkristallisiert, resultierten lichtbraune Kristalle.

Diese wurden nach der Vorschrift von Henrich[1]) azetyliert und ergaben ein lachsfarbenes Azetylderivat, das aus Alkohol und Wasser zu gleichen Teilen in langen Prismen vom Schmp. 217°, Sinterung schon bei 206°, kristallisierte. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·1540 g Substanz gaben 6·4 ccm N bei 20° u. 738 mm Druck
II. 0·1256 g „ „ 0·2803 g CO_2 u. 0·0631 g H_2O.

Berechnet für Triazetylamidoorcin.	Gefunden:	
$C_{13}H_{15}O_5N$	I	II
C = 58·85	—	61·45
H = 5·67	—	5·62
N = 5·30	6·4	—

Zum Vergleich wurden 3 g Amidoorcin mit 4·5 g entwässertem Natriumazetat und 30 g Essigsäureanhydrid azetyliert. Das entstandene Triazetylamidoorcin kristallisierte in dünnen farblosen Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 98—99°.

Die Mutterlauge des umkristallisierten Reduktionsproduktes wurde stark alkalisch gemacht und an der Luft stehen gelassen. Es bildete sich jedoch nur eine Braunrotfärbung, während eine zum Vergleich angesetzte alkalische Amidoorcinlösung intensiv blauviolette Färbung zeigte.

Die Analyse des Azetylderivates und das Verhalten der alkalischen Lösung des Reduktionsproduktes gegen Luftoxy-

---

[1]) Berichte 30, 1107.

dation zeigen also, daß bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrosoorcin in schwefelsaurer Lösung an Platinelektroden kein Amidoorcin entsteht.

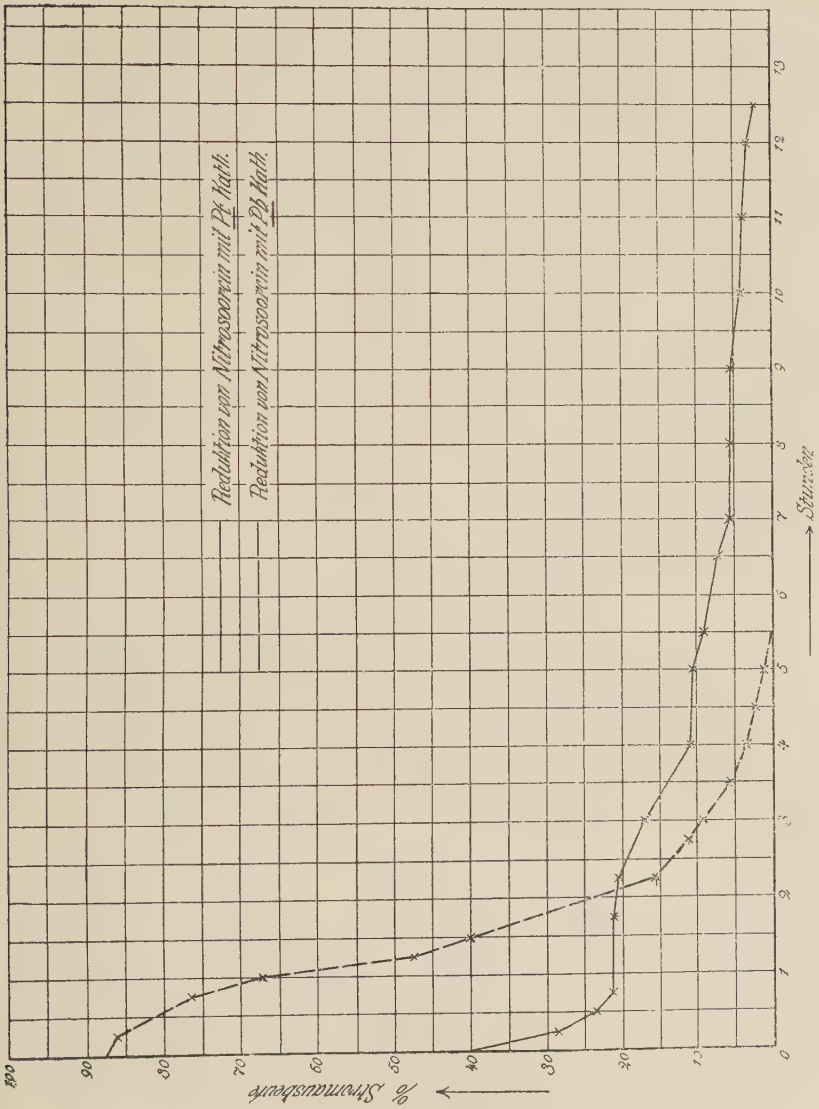


Fig. 3

Reduktion von Nitrosoorcin mit Bleielektroden.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g Nitrosoorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 $cm^2 = 1{\cdot}5$ Amp.

Hier wurden statt Platinelektroden solche von Blei in den gleichen Abmessungen verwendet. Die Kathode war vorher nach der Tafelschen Vorschrift präpariert worden.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	10,5	87,5	$2^3/_4$	1,5	11,2
$^1/_4$	10,4	86,2	3	1,1	9,2
$^3/_4$	9,8	76,5	$3^1/_2$	0,7	5,5
1	8,6	67,2	4	0,5	3,5
$1^1/_4$	6,1	47,6	$4^1/_2$	0,3	2,3
$1^1/_2$	5,1	40,0	5	0,1	1,2
$2^1/_4$	2,0	15,4	$5^1/_2$	0,0	0,0

Die Kfl. war ein Kristallbrei in dunkelgrüner Mutterlauge, die sich beim Verdünnen mit Wasser gelbrot färbte. Die Kristalle wurden über Asbest abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Wasser umkristallisiert.

Hieraus kamen sie in winzigen Nädelchen von der gleichen Form wie das zum Vergleich dargestellte Sulfat des β-Amidoorcins.

Zur Identifizierung wurden die nachstehenden Reaktionen nebeneinander durchgeführt.

	Sulfat des β-Amidoorcins	Elektrolytisches Reduktionsprodukt
Eisenchloridlösung: 1 Tropfen	Braungelbe Färbung	Braungelbe Färbung
Bichromatlösung: 1 Tropfen u. 2 Tropfen Schwefelsäure	Dunkelgelbe Färbung	Gelbe Färbung, die dann dunkler wird
Natronlauge: 2 Tropfen	Braunfärbung, die allmählig dunkler wird	Gelbbraun, dann braun, später dunkelbraun in derselben Nuance.

Die übereinstimmenden Identitätsreaktionen zeigen also, daß bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrosoorcin an Bleielektroden Amidoorcin entsteht.

Reduktion von β-Nitroorcin an Platinelektroden.

Afl. Schwefelsäure 1:1.

Kfl. 3·1 g β-Nitroorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 cm² = 1·5 Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	0,4	3,2	4½	0,5	4,0
½	1,1	8,0	7	0,3	2,8
1½	1,0	8,6	8½	0,2	2,4
2	0,7	5,5	10	0,1	1,3
3	0,6	4,9			

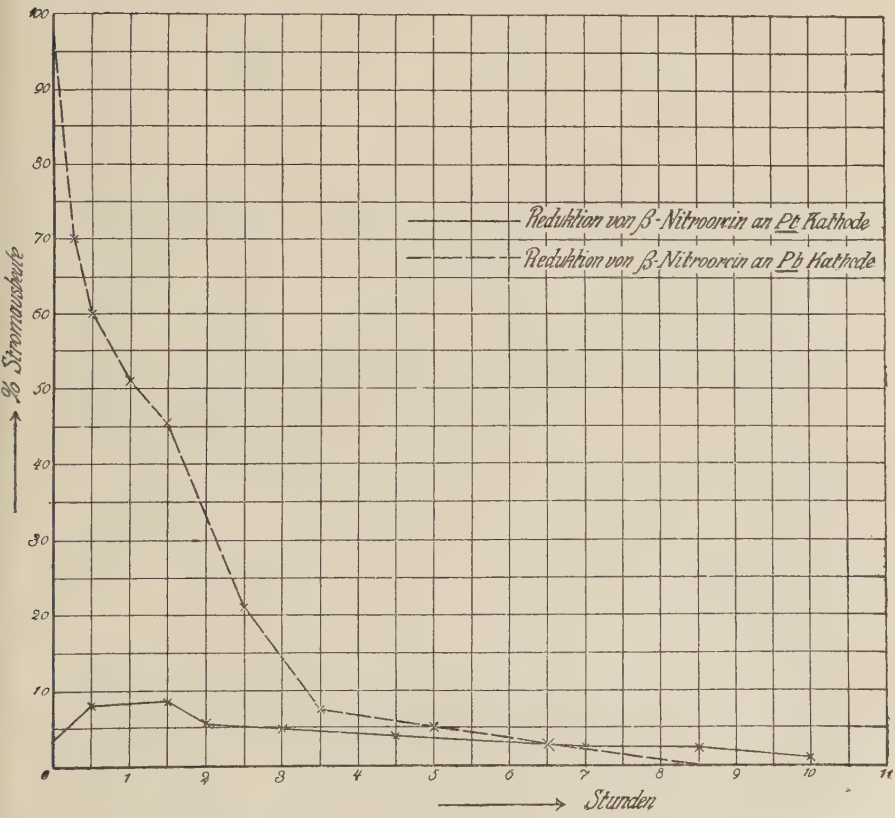


Fig. 4.

Die Kfl. schien nach Beendigung des Versuches unverändert, auch beim Verdünnen mit Wasser fiel nichts aus. Hierauf wurde unter Eiskühlung alkalisch gemacht, worauf nach längerem Stehen an der Luft nur eine helle Braunrotfärbung auftrat.

Reduktion von β-Nitroorcin mit Bleielektroden.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g β-Nitroorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 $cm^2 = 1{\cdot}5$ Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	11,0	96,5	$2^1/_2$	2,4	21,2
$^1/_4$	7,9	69,9	$3^1/_2$	0,8	7,9
$^1/_2$	6,8	60,1	5	0,6	5,0
1	5,8	50,9	$6^1/_2$	0,3	2,9
$1^1/_2$	5,2	45,5	$8^1/_2$	0,0	0,0

Die Kfl. war ein Kristallbrei in einer grünen Mutterlauge. Er wurde über Asbest abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert, woraus feine Nädelchen kamen, deren Form mit der des β-Amidoorcinsulfates identisch war.

Mit den beiden Sulfaten wurden die nachstehenden Vergleichsreaktionen durchgeführt.

	Sulfat des β-Amidoorcins	Elektrolytisches Reduktionsprodukt
Eisenchloridlösung: 1 Tropfen	Helle Braungelbfärbung	Helle Braungelbfärbung
Bichromatlösung: 1 Tropfen + 2 Tropfen H_2SO_4	Dunkelgelbe Färbung	Dunkelgelbe Färbung
Natriumnitrit: 1 Tropfen + 2 Tropfen Salzsäure	Gelbfärbung	Gelbfärbung
Natronlauge: 3 Tropfen	Langsame Oxyd. Braunfärbung, die allmählich dunkler wird.	Langsame Oxyd. Braunfärbung, die allmählich dunkler wird.

Es ist also der bei der elektrochemischen Reduktion von β-Nitroorcin in schwefelsaurer Lösung mit Bleielektroden ent-

standene Körper identisch mit dem Sulfat des β-Amidoorcins. Also geben β-Nitroorcin und Nitrosoorcin bei der Reduktion an Bleielektroden das gleiche β-Amidoorcin.

Reduktion von α-Nitroorcin mit Platinelektroden.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g α-Nitroorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 $cm^2 = 1.5$ Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	8,3	69,1	2½	4,4	35,0
¼	8,3	64,3	3	2,8	21,4
¾	8,3	65,3	3½	2,4	18,1
1¼	8,8	70,4	5	1,2	9,4
1½	9,6	77,4	6	0,4	3,0
2	6,2	50,0	7	0,0	0,0
2¼	4,9	39,0			

Die Kfl. war ein dunkelgrüner, mit weißen Kristallen durchsetzter Kristallbrei. Dieser wurde abgesaugt, aus Wasser umkristallisiert, worauf das Reduktionsprodukt in schönen grauvioletten, zu Büscheln vereinigten Nadeln kam. Hiervon wurden 0·6 g sofort azetyliert. Doch schied sich nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids durch Wasserzusatz nichts ab, sondern das Reduktionsprodukt löste sich darin. Auch durch Ausäthern der Lösung konnte nichts gewonnen werden.

Zum Vergleich wurden 3 g α-Nitroorcin reduziert[1]) und ein Azetylderivat dargestellt.

3 g Nitrokörper wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und allmählich zu einer Lösung von 18 g Zinnchlorür in 40 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Es mußte ziemlich lange gekocht werden, bis die Reaktion vollendet war. Nun wurde der Alkohol weggekocht und die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das so gewonnene Salz wurde durch Umkristallisieren aus konzentrierter Salzsäure gereinigt und bildete lange Nadeln.

[1]) Berichte 36, 888.

0·5 g dieses Produktes wurden azetyliert, fast alles Anhydrid im Vakuum abdestilliert und der Rest in Wasser gegossen. Es schied sich sofort das Azetylderivat aus, das in langen Prismen vom Schmp. 107° kristallisierte. Die Elementaranalyse stimmte auf ein Triazetylderivat.

I. 0·2063 g Substanz gaben 0·4443 g CO_2 und 0·1065 g H_2O
II. 0·1708 g „ „ 0·3669 g CO_2 und 0·0902 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7H_6O_2N(COCH_3)_3$	I	II
C = 58·85	58·73	58·61
H = 5·67	5·78	5·93

Trotzdem das Nitroorcin reduziert worden war, konnte es nicht als Amidoorcin identifiziert werden. Aus Mangel an Material konnte eine weitere aufklärende Untersuchung nicht mehr durchgeführt werden.

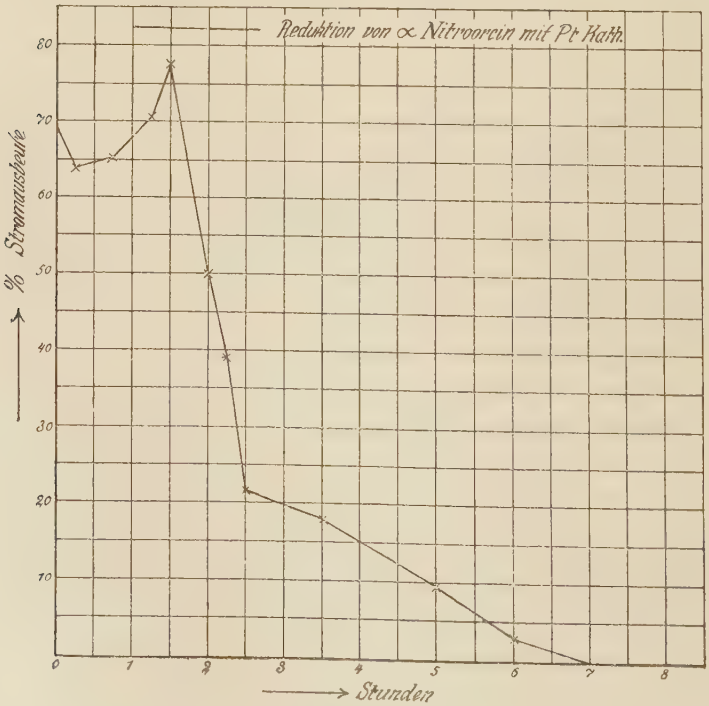


Fig. 5.

Reduktion von α-Nitroresorcin mit Platinelektroden.

Nach der Vorschrift von Kauffmann[1]) wurde eine größere Menge α-Nitroresorcin dargestellt. Wenn man den Nitrokörper nach diesem neuen Verfahren darstellt, so erhält man ihn in 10fach größerer Ausbeute, als wenn man ihn analog dem Verfahren zur Gewinnung von α- und β-Nitroorcin herstellt.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g α-Nitroresorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 $cm^2 = 1{\cdot}5$ Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	7,1	53,4	6½	1,6	13,0
¼	2,7	21,1	8½	1,3	10,0
½	3,6	27,9	10	1,1	8,8
1	3,8	30,4	10	3,8	28,3
1½	3,6	28,6	11	0,6	6,4
2	3,1	23,0	12	0,4	3.0
2½	2,5	20,5	13	0,2	2,1
3¾	2,3	17,6	14	0,0	0,0
5¼	2,0	16,0			

Nach Beendigung der Reduktion war die Kfl. ein graugrüner Kristallbrei, der über Nacht in der Kälte stehen gelassen wurde. Dann wurde er über Asbest abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Wasser umkristallisiert.

Von den weißen Kristallen wurden 0·7 g azetyliert. Hier bildete sich anscheinend wie beim α-Nitroorcin kein Azetylderivat, denn nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids im Vakuum löste sich der Rückstand in Wasser und auch durch Ausäthern konnte nichts gewonnen werden.

Zum Vergleich wurden 1·6 g Nitroresorcin in Alkohol gelöst und in eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 25 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Lösung entfärbte sich nach 1½ Std. fast vollkommen; sie wurde eingeengt, wobei sich das Chlorhydrat in schönen Blättchen abschied.

Hiervon wurde ein Teil sofort abgesaugt und azetyliert. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids schied sich auf Wasserzusatz ein weißer flockiger Körper aus,

[1]) Berichte 37, 725.

der aus Petroläther umkristallisiert wurde. Unterm Mikroskop waren glänzende weiße Prismen zu sehen. Die Analyse stimmte auf ein Triazetylderivat, das noch nicht dargestellt war.

0·2026 g Substanz gaben 9·2 ccm N bei 20° und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_5N$:	Gefunden:
N = 5·3	5·13

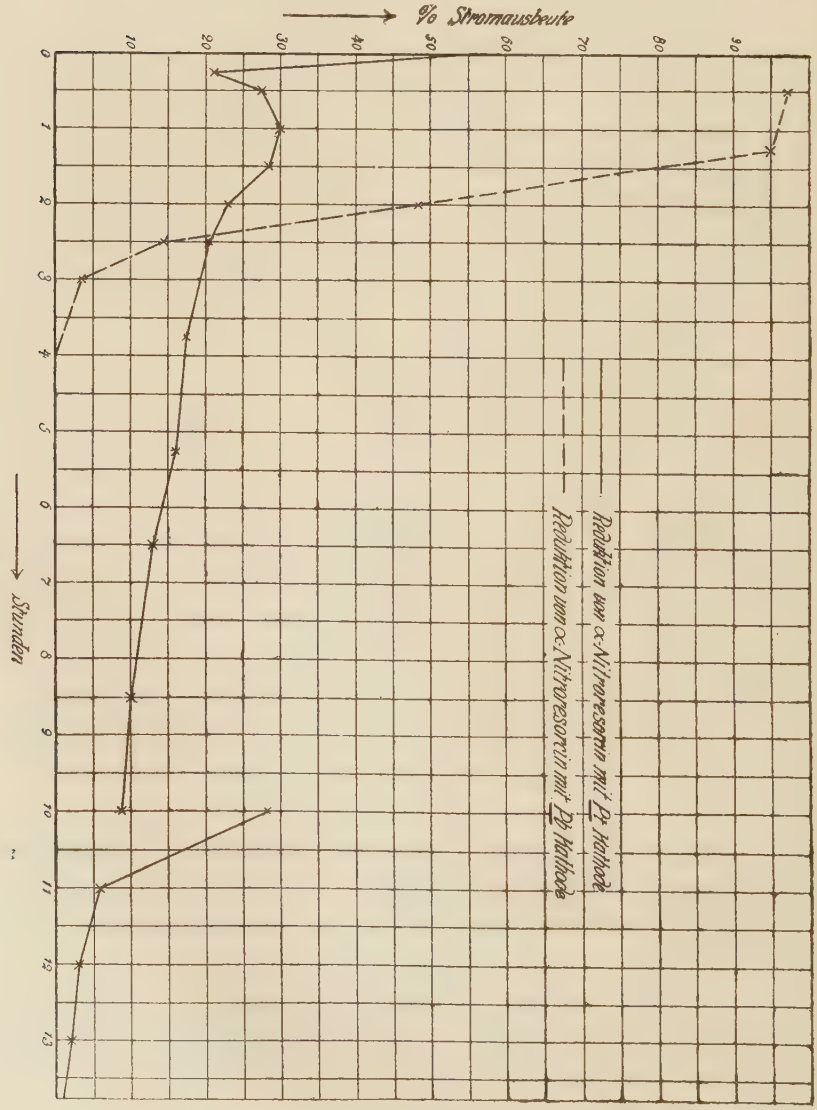


Fig. 6.

Reduktion von α-Nitroresorcin mit Bleielektroden.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

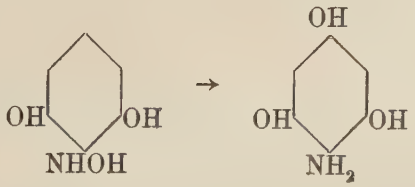
Kfl. 3·1 g α-Nitroresorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 cm² = 1·5 Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	11,0	98,2
1/4	10,9	98,2
1/2	10,8	97,2
1 1/4	10,7	94,7
2	5,6	48,4
2 1/2	1,7	14,5
3	0,4	3,8
4	0,0	0,0

Die Kfl. war nach Beendigung des Versuchs eine graugrüne Kristallmasse, die über Asbest abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert wurde.

Da bei diesem Nitrokörper die Parastellung unbesetzt war, so ließ sich erwarten, daß hier die Reduktion nur bis zum Hydroxylaminderivat gegangen war, das sich dann unter dem Einfluß der starken Säure zu einem Para-amidophenol umgelagert hätte.



Dieses Reduktionsprodukt würde somit ein Aminophloroglucin sein.

Da dieser Körper jedoch noch nicht dargestellt war, so konnten mit dem elektrolytischen Reduktionsprodukt keine Identitätsreaktionen durchgeführt werden.

Es gab folgende charakteristische Reaktionen:

	Elektrolytisches Reduktionsprodukt
Eisenchloridlösung: 1 Tropfen	Rotfärbung, die langsam dunkler wird
Natriumnitrit: 1 Tropfen + 3 Tropfen Salzsäure	Gelbfärbung, auch bei weiterem Zusatze bleibend
Ammoniak. Silberlösung	Starke Reduktion, braungrün, später braun
Bichromatlösung: 1 Tropfen + 3 Tropfen Schwefelsäure	Dunkelbraune Färbung ohne Trübung
Konz. Salpetersäure: 1 Tropfen	Hellgelbe Färbung
Natronlauge: 1 Tropfen	Zuerst weiße Fällung. Dann von oben oben her langsame Oxydation bis schwarzbraune Färbung.

Eine spätere Untersuchung muß noch zeigen, welches Reduktionsprodukt hier vorliegt.

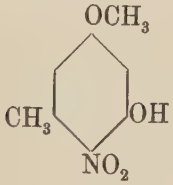
Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchungen wurden noch zwei interessante Beobachtungen gemacht, die jedoch nicht mehr näher studiert worden sind.

Bei den Löslichkeitsversuchen von α- und β-Nitroorcin in konzentrierter Schwefelsäure verwandelte sich bei höherer Temperatur die braungelbe Lösung der beiden Körper unter lebhafter Reaktion in einen schwarzen Brei. Dieser war in Wasser unlöslich und gab nach dem Absaugen und Trocknen eine amorphe glänzende Masse, die mit tiefbrauner Farbe in Alkalien löslich war.

Die zweite Beobachtung wurde beim Umkristallisieren von Nitrosoresorcin aus Alkohol gemacht. Hierbei wurde anscheinend zu stark erhitzt. Die Lösung begann plötzlich aufzusieden, und das gelbe Nitrosoresorcin verwandelte sich in einen schwarzbraunen Körper. Die Reaktion war so lebhaft, daß sie nicht einmal durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser gemäßigt werden konnte. Das entstandene schwarzbraune Produkt hatte die gleichen Eigenschaften wie „Lakmoid."

Reduktionen in alkalischer Lösung.

Bei der Nitrierung von Orcinmonomethyläther war seiner Zeit als Nebenprodukt ein flüchtiger Nitrokörper abgefallen, der mir in relativ großer Menge zur Verfügung stand. Nach den Untersuchungen von Nachtigall[1]) mußte ihm folgende Strukturformel zukommen.



Ich machte zunächst den Versuch, ihn in alkalischer Lösung zu reduzieren, um zu einem Azooxykörper zu gelangen. Nach den Versuchen von Gattermann[2]) und neuerdings von Vorländer[3]) entstehen durch die Reduktion para-substituierter Nitrophenoläther zu Azooxykörpern Substanzen, die in einer anisotrop flüssigen Phase aufzutreten vermögen. Es stand mir der vorerwähnte Körper zur Verfügung, in dem eine Methoxylgruppe sich zur Nitrogruppe in Parastellung befand.

Obwohl hier in Orthostellung noch eine freie Hydroxylgruppe war, versuchte ich doch eine Reduktion in alkalischer Lösung.

Ich führte den Versuch aus, und schon während der Reduktion schied sich auf der Oberfläche der Kathodenflüssigkeit ein intensiv rot gefärbter Körper aus, während bei einem Azooxykörper kein so intensiv gefärbtes Derivat zu erwarten war.

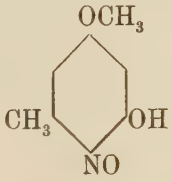
Es wurde noch weiter beobachtet, daß die Reduktionsflüssigkeit durch Oxydation durch den Luftsauerstoff noch mehr von dem roten Körper abschied, und damit war die Erklärung für diese Erscheinung gefunden.

Der Nitrokörper wurde bis zum Amin reduziert. Dieses Amin mußte identisch sein mit dem Reduktionsprodukt jenes Körpers, den man aus Nitrosoorcin durch Esterifizierung mit Salzsäure und Methylalkohol erhalten hatte, und dem nach

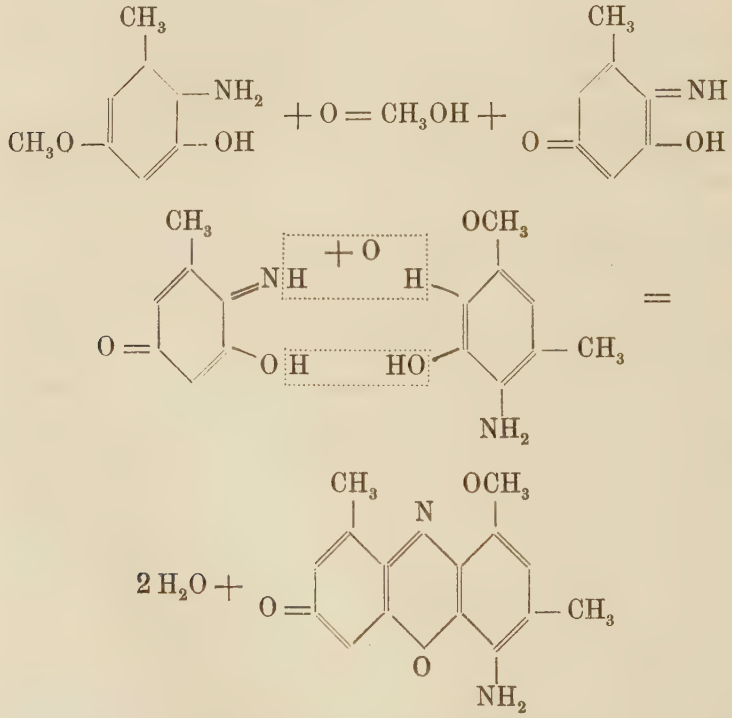
---

[1]) J. prakt. Chem. **1904**, 365.
[2]) Berichte **24**, 1738.
[3]) Berichte **39**, 803.

Henrichs Untersuchungen die nebenstehende Konstitution oder eine tautomere Formel zukommen muß.



Henrich[1]) zeigte zuerst allein, dann in Gemeinschaft mit seinen Schülern, daß dieses Reduktionsprodukt bei der Oxydation in alkalischer Lösung einen Phenoxazinkörper nach den folgenden Gleichungen gibt:



War die von mir ausgeführte Reduktion also bei dem Nitrokörper bis zum Amin gegangen, so mußte dieser rote Körper, der sich durch die Luftoxydation gebildet hatte, iden-

[1]) Berichte 30, 1107.

tisch sein mit jenem, den Henrich und Schierenberg[1]) durch Oxydation des Amidoorcinmonomethyläthers erhalten hatten.

In der Tat zeigte der Körper, der sofort in größerer Menge dargestellt wurde, Übereinstimmung in Kristallform, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften.

Damit ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Konstitution des flüchtigen (α)-Nitroorcinmonomethyläthers erbracht.

Dieser Phenoxazinkörper von Henrich und Schierenberg war im allgemeinen langwierig darzustellen, da die Oxydation an der Luft ziemlich lange Zeit erforderte.

Ich kam nun auf den Gedanken, diesen Phenoxazinkörper durch aufeinanderfolgende elektrolytische Reduktion und Oxydation darzustellen.

Reduktion von α-Nitroorcinmonomethyläther in alkalischer Lösung.

Zur Verfügung stand eine relativ große Menge des Nitrokörpers, jedoch in unreinem Zustande.

Als bestes Kristallisationsmittel zeigte sich Ligroin. Hieraus kam er in langen gelben büschelartig angeordneten Nadeln vom Schmp. 103°—104°.

Da von dem Körper erst nur eine N-Bestimmung vorlag, so wurde eine vollständige Analyse durchgeführt.

I. 0,2132 g Substanz gaben 0,4105 g CO_2 u. 0,1007 g H_2O.
II. 0,2347 g Substanz gaben 0,4526 g CO_2 u. 0,1113 g H_2O.
III. 0,1290 g Substanz gaben 9,1 ccm N bei 19° u. 737 mm Druck.
IV. 0,2143 g Substanz gaben 14,9 ccm N bei 19° u. 735 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_8H_9O_4N$:	I.	II.	III.	IV.
C = 52,43	52,51	52,60	—	—
H = 4,95	5,28	5,30	—	—
N = 7,67	—	—	7,81	7,86

Afl.: 20 g Na_2SO_4, 100 ccm Wasser, 10 ccm Schwefelsäure 1:4.

Kfl.: 5 g α-Nitroorcinmonomethyläther in so viel 3%iger Natronlauge, als Lösung eintrat.

Kathode = Nickeldrahtnetz.

Anode = Bleiblech.

[1]) J. prakt. Chemie **1904**, 365.

Es wurden zur Reduktion und Oxydation 2,5 Amp. Stromstärke angewendet.

Während der Reduktion schied sich auf der Oberfläche der Kfl. eine rote Haut aus. Nach $5^1/_2$ Amp.-Stunden zeigte eine starke Wasserstoffentwicklung den Schluß der Reduktion an. Hierauf wurde vor der Zelle Polwechsel vorgenommen und nochmals 5 Amp.-Stunden zugeführt.

Es schied sich bei der Elektrooxydation der rote Körper in dichten Flocken aus, die abgesaugt und umkristallisiert wurden.

In Benzol, Xylol und Alkohol löste er sich in der Kälte schwer, in der Wärme leicht auf, und kristallisierte hieraus in büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 252°. Eisessig und Essigäther lösten ihn schon in der Kälte auf.

Die Analyse stimmte auf den von Henrich und Schierenberg erhaltenen Phenoxazinkörper.

I. 0,1924 g Substanz gaben 0,4704 g CO_2 und 0,0919 g H_2O.
II. 0,1857 g Substanz gaben 0,4540 g CO_2 und 0,0877 g H_2O.
III. 0,1662 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 22° u. 747 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 66,62	66,67	66,68	—
H = 5,22	5,34	5,28	—
N = 10,64	—	—	10,81.

Reduktion von Monomethylnitrosoorcin in alkalischer Lösung.

Afl.: Kalt gesättigte, angesäuerte Natriumsulfatlösung.

Kfl.: 5 g Monomethylnitrosoorcin in so viel 3%iger Natronlauge, bis alles gelöst war.

Hier zeigte sich schon nach Zufuhr von 4 Amp.-Stunden die starke Wasserstoffentwicklung. Dies geht ja daraus hervor, daß die Nitrosogruppe 4, die Nitrogruppe 6 Wasserstoffatome benötigt, um in die Amidogruppe überzugehen.

Dann wurde auf Oxydation umgeschaltet und der ausgeschiedene Körper abfiltriert. Lösungsvermögen, Kristallform und Schmelzpunkt waren genau die gleichen wie beim vorhergehenden Phenoxazinkörper.

Ein Versuch wurde unter Rühren durchgeführt, um die

Ausbeute zu bestimmen. Hiezu stand die Kathode mit einem über der Zelle rotierenden Exzenter in Verbindung, wodurch sie ruckweise gehoben und gesenkt wurde.

Die sonstigen Versuchsbedingungen waren genau wie vorher. Der Phenoxazinkörper wurde abgesaugt und kräftig mit Wasser durchgewaschen, um das Alkali zu entfernen. Dann wurde bei 90° getrocknet.

Aus 5 g Monomethylnitrosoorcin waren 1,7 g Rohprodukt des Phenoxazinkörpers entstanden.

Zum Vergleich wurde nun auch der Phenoxazinkörper auf chemischem Wege dargestellt [1]).

„Ein Grammolekül des salzsauren Amidoorcinmonomethyläthers wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, mit 2 Mol. Ätzkali versetzt und eine Woche lang Luft durch die Flüssigkeit geleitet. Es schieden sich rötliche Flocken aus, während eine dunkel gefärbte Mutterlauge zurückblieb. Der rote Körper wurde mit Wasser gewaschen und mit Benzol so lange extrahiert, als noch etwas in Lösung ging.

Aus der Benzollösung schied sich die Verbindung in roten filzartig verwachsenen Nädelchen aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 256—260° (unkorr.) schmelzen".

Der nach dieser Vorschrift hergestellte Körper mußte drei- bis viermal umkristallisiert werden, um konstanten Siedepunkt zu bekommen, während bei den elektrolytischen Produkten dies nur ein- bis zweimal nötig war.

Mit den beiden reinen, auf elektrolytischem Wege und chemisch gewonnenen Phenoxazinkörpern wurden folgende Identitätsreaktionen [2]) durchgeführt.

1. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit dunkelroter Farbe, welche einen Stich ins Gelbliche hat. Beim Verdünnen fällt der Phenoxazinkörper unverändert aus.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt.
Übereinstimmend.	Übereinstimmend.

2. Konzentrierte Salzsäure löst zuerst mit gelbroter Farbe. Nach kurzer Zeit findet Abscheidung eines dunkel gefärbten Chlorhydrates statt, das in kleinen lanzettförmigen Kristallen

---

[1]) J. prakt. Chem. **1904**, 267.

[2]) J. prakt. Chem. **1904**, 368; Berichte 30, 1107.

anschießt. Durch Wasser wird es wieder in seine ursprünglichen Bestandteile zurückzerlegt.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt:
Übereinstimmend.	Übereinstimmend, Kristalle besser ausgebildet.

3. Eine bemerkenswerte Reaktion, die noch nicht näher studiert ist, gibt der Körper mit salpetriger Säure. Übergießt man ihn mit mäßig konzentrierter Salzsäure und tropft unter Kühlung Natriumnitrit zu, so entsteht eine intensiv dunkelblaue Farbe. Diese verschwindet nach einiger Zeit, und es scheidet sich ein brauner Körper ab, der noch nicht näher studiert ist.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt:
Übereinstimmend.	Übereinstimmend, Färbung intensiver.

4. Beim Übergießen mit konzentrierter Salpetersäure tritt eine dunkelrote Färbung auf, die beim Verdünnen mit Wasser in eine blaue Farbe umschlägt und dann verschwindet.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt:
Übereinstimmend.	Übereinstimmend.

5. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich beim Abkühlen das schwerlösliche Azetylderivat. Bei beiden Versuchen wurde abfiltriert, auf Ton getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt:
Bei ca. 210° tritt Gelbfärbung ein. Schmp. 256—257°.	Gelbfärbung bei 208°. Schmp. 257°.

Bei beiden Körpern zeigten sich unterm Mikroskop durchaus gleichartige Kristallaggregate.

Nachdem es also nicht gelungen war, diesen Nitrokörper zu einem Azooxykörper zu reduzieren, suchte ich auch die noch freie Hydroxylgruppe zu ätherifizieren und diesen Dimethyläther der Reduktion zu unterwerfen.

Da ein solcher Dimethyläther noch nicht bekannt war, stellte ich ihn in folgender Weise dar:

Darstellung des α-Nitroorcindimethyläthers.

13,5 g α-Nitroorcinmonomethyläther wurden in 80 ccm Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 4,5 g Ätzkali versetzt und das Gemisch abgekühlt. Sofort entstand ein Brei von

rotgelben Kristallen, die nach einiger Zeit abgesaugt wurden. Unterm Mikroskop waren lange, radial angeordnete Nadeln zu sehen.

Von dem so erhaltenen Natriumsalz wurden ca. 0,5 g bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hievon wurde ein Teil im Platintiegel mehrmals mit reiner konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und dann noch einigemale unter Zusatz von Ammoniumnitrat bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0,3084 g Substanz gaben 0,1100 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_8O_4NNa$:	Gefunden:
Na = 11,23.	11,56.

12,5 g dieses Natriumsalzes wurden in Wasser gelöst, im Dunkeln mit einer Lösung von 11,7 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser versetzt und das gefällte Silbersalz nach einiger Zeit möglichst unter Lichtabschluß abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Dieses Silbersalz bildet eine hellrotgelbe Masse, die sich nach einiger Zeit, besonders in feuchtem Zustande, dunkel färbt. Es wurde scharf getrocknet und staubfein zerrieben.

17 g dieses Silbersalzes wurden in absolutem Methylalkohol suspendiert und mit 9 g frisch destilliertem Jodmethyl versetzt.

Die sofort eintretende Reaktion wurde durch Kühlung gemäßigt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde noch eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde vom Jodsilber abfiltriert und dieses sowie das Filter noch zweimal mit je 30 ccm absoluten Methylalkohols extrahiert und diese Auszüge mit dem ersten Filtrat vereinigt. Nachdem der größte Teil der Lösung verdunstet war, kristallisierten ungefähr 5 g eines braunen Salzes aus, das nach dreimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 100—101° zeigte.

Unterm Mikroskop waren lange Prismen zu sehen. Die Analyse stimmte auf den Dimethyläther.

I. 0,1940 g Substanz gaben 0,3891 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.
II. 0,2181 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 19° u. 739 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$:	Gefunden: I.	II.
C = 54,79	54,70	—
H = 5,62	5,74	—
N = 7,12	—	7,19

Die aus der Mutterlauge erhaltenen Kristallisationen wurden ebenfalls zum konstanten Schmp. 100° aus Methylalkohol gebracht und mit der ersten Portion vereinigt.

Reduktion von α-Nitroorcindimethyläther in alkalischer Lösung.

Afl. Kalt gesättigte Sodalösung.

Kfl. $4^1/_2$ g Nitroorcindimethyläther in so viel 3%iger Natronlauge, daß Lösung eintrat.

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den vorhergehenden Reduktionen.

Auch hier bildete sich während der Reduktion auf der Oberfläche der Kfl. eine rote Haut, die sich immer mehr verstärkte.

Es war also hier ebenfalls kein Azooxykörper, sondern ein Amin entstanden, das zur Bildung des roten Phenoxazinkörpers Anlaß gegeben hatte.

Nach dem Stehen über Nacht war die Kfl. mit roten Flocken erfüllt, die abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Sie zeigten genau die gleiche Kristallform und den Schmp. 252 bis 253° wie der aus dem Monomethyläther erhaltene Phenoxazinkörper.

Mit dem neu gebildeten Körper wurden nun die gleichen Identitätsreaktionen wie vorher durchgeführt:

1. Er gab mit konzentrierter Salzsäure ein blaues Hydrochlorat, das in lanzettförmigen Blättchen kristallisierte.

2. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildete sich das das schwer lösliche Azetylderivat, das auf Ton getrocknet, bei 257° schmolz.

3. Mit Salzsäure und Natriumnitrit trat eine dunkelblaue Färbung auf, die unter Abscheidung eines braunen Körpers verschwand.

4. Mit konzentrierter Salpetersäure wurde eine rote Färbung erhalten, die beim Verdünnen mit Wasser verschwand.

Der durch elektrolytische Reduktion und Luftoxydation des α-Nitroorcindimethyläthers in alkalischer Lösung gewonnene Körper ist also völlig identisch mit dem Phenoxazinkörper aus dem α-Nitroorcinmonomethyläther.

Demnach scheint also bei der Elektrolyse eine OCH_3-Gruppe abgespalten und durch die OH-Gruppe ersetzt worden zu sein.

Eine bemerkenswerte Reaktion, die aber noch nicht näher studiert worden ist, wurde bei dem Phenoxazinkörper beobachtet. Wenn man ihn in einem Rohre ausbreitete und Dämpfe von salpetriger Säure darüber leitete, so wurde er feucht, und sublimierte unter Entwicklung von Gasblasen im Rohre fort. Das Rohr wurde auf ein kleines Kölbchen mit wenig siedendem Alkohol aufgesetzt. Durch die sich kondensierenden Dämpfe wurde das Reaktionsprodukt herabgespült. Es löste sich in Alkohol vollständig auf, und nach dem Eindampfen erhielt man ein schwarzes glänzendes Produkt, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe und in Wasser mit karminroter Farbe löste.

III.

Die Elektrolyse der Kaliumsalze der Glutakonsäure, der Citra-, Ita- und Mesakonsäure.

Im Jahre 1849 stellte Kolbe[1]) durch Elektrolyse von essigsaurem Natrium Äthan dar. Damit war der Anstoß zu einer großen Reihe von Untersuchungen auf diesem Gebiete gegeben.

1864 veröffentlichte Kekulé[2]) seine Resultate über die Elektrolyse von zweibasischen organischen Säuren, worunter auch die Bildung von Azetylen bei der Zersetzung der Maleïn- und Fumarsäure konstatiert war. Kekulé erwähnte noch: „Aus der mit Fumarsäure homologen Itakonsäure habe ich bis jetzt kein dem Azetylen ähnliches Gas (Allylen) erhalten können."

Dagegen zeigte 1872 Aarland[3]) bei der Elektrolyse von Itakonsäure, daß er einen Kohlenwasserstoff erhalten habe, den er als Allylen charakterisiert hätte. Aarland ging bei der Elektrolyse der drei isomeren Säuren: Citrakon-, Itakon- und Mesakonsäure darauf aus, drei isomere Allylene darzustellen.

Er führte nun in seiner Arbeit aus, daß er bei Citrakonsäure ein Allylen mit einem gegen Metall austauschbaren Wasserstoffatom und Kohlensäure erhalten habe. Bei Itakonsäure sei

[1]) Ann. 69, 261.
[2]) Ann. 131, 79.
[3]) J. prakt. Chem. 6, 256; 7, 146.

Allylen und Kohlensäure entstanden. Das Allylen sei jedoch von ammoniakalischer Silberlösung nicht gefällt worden, dagegen sei es von Brom absorbiert worden. Mesakonsäure gebe Allylen, das durch ammoniakalische Silberlösung gefällt werde, und Kohlensäure.

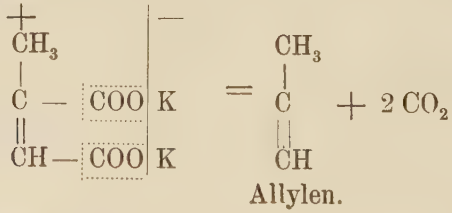
Alle drei Allylene seien jedoch verschieden gewesen.

Dagegen konstatierte Béhal[1]), daß bei der Elektrolyse von Itakonsäure nur sehr geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes sich bildeten, und daß dieses Gas unrein sei.

Er bezweifelte überhaupt die Existenz eines Kohlenwasserstoffes von der Struktur: $CH_2 = C = CH_2$ und behauptete, es sei unmöglich, aus der Itakonsäure ein Allylen von der obigen Struktur zu erhalten.

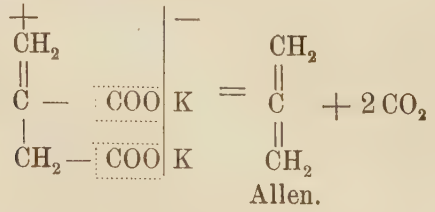
Theoretisch war es allerdings möglich, daß derartige Zersetzungen stattfinden konnten, da am —Pol das Metall abgeschieden wurde, am + Pol die Abspaltung von Kohlensäure erfolgte.

Citrakonsaures Kalium:



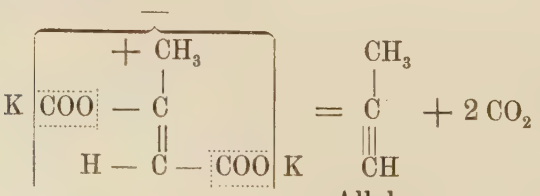
Allylen.

Itakonsaures Kalium:



Allen.

Mesakonsaures Kalium:



Allylen.

[1]) Ann. de Chem. et de Phys. 1889, 367.

Da mir nun die Aufgabe gestellt war, die jenen Säuren isomere Glutakonsäure auf ihre elektrolytische Zersetzung in konzentrierter Lösung zu prüfen, so unterwarf ich auch noch unter analogen Bedingungen die Citra-, Mesa- und Itakonsäure der elektrolytischen Zersetzung.

Bei der Elektrolyse wandte ich den Kunstgriff an, den Crum Brown und Walker[1]) in bezug auf die Stromdichte an der Anode benutzt hatten. Diese Forscher hatten als Anode, an der ja die Zersetzung, bezw. die Bildung des Kohlenwasserstoffes stattfand, einen Platindraht von nur geringer Oberfläche benutzt und damit eine sehr große Stromdichte erzielt.

Ich führte die Elektrolysen in einem Apparate aus, der im Prinzip dem nachgebildet ist, den Elbs in seinem Werke: Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, S. 54 beschreibt.

Der Apparat bestand aus dem hohen Glase A, das durch den Gummistopfen B verschlossen war. Durch die Mitte ging das Glasrohr C, das sich unten zur Glocke D erweiterte. Über dem Gummistopfen war das Gasableitungsrohr E angesetzt. Durch das Glasrohr C ging die Glasführung der Platindrahtanode F, die unten mit dem Glase verschmolzen und weiter oben an den Zuleitungsdraht G angelötet war. Diese Glasführung schloß durch die Gummidichtung H den Anodenraum ab.

Durch den Gummistopfen ging noch das Rohr J in den Kathodenraum, um den entwickelten Wasserstoff entweichen zu lassen.

Die Kathode K war ein Nickeldrahtnetz. Die ganze Anordnung stand in dem Glastrog L, der fortwährend von Kühlwasser durchströmt war.

Das Gasableitungsrohr E führte direkt zu einem Azotometer, das entweder mit Wasser oder irgend einer Absorptionsflüssigkeit gefüllt war.

Durch den oberen Hahn konnte bequem jede Gasmenge zur Analyse entnommen werden.

Der Verlauf der sämtlichen Elektrolysen wurde gasanalytisch verfolgt. Die Analysen wurden mit Hempelschen Büretten durchgeführt, die mit Kalilauge, alkalischer Pyrogallollösung und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllt waren.

[1]) Ann. 261, 107.

Die Stromstärke bei den Elektrolysen betrug durchschnittlich 3 Amp. Es wurde darauf geachtet, daß die Elektrolysierflüssigkeit stark alkalisch blieb, weshalb von Zeit zu Zeit festes Kaliumkarbonat zugegeben wurde. Die besten Resultate wurden im allgemeinen mit hohen Stromdichten erhalten.

A. Elektrolyse der Glutakonsäure.

Schon früher hatte Herr Thomas im hiesigen Institute in einem ähnlichen Apparate glutakonsaures Kalium elektrolysiert und dabei ein Gas bekommen, das in ammoniakalischer Silberlösung einen explosiveren Niederschlag erzeugte als das Anodengas der Citrakonsäure. Ich übernahm diese Arbeit und führte sie in folgendem aus.

13 g Glutakonsäure wurden auf dem Wasserbad in 20 ccm Wasser gelöst und 18 g Kaliumkarbonat in 10 ccm Wasser zugegeben.

Hieraus wurde jedoch nur ein Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Wasser erhalten.

Die Konzentration wurde daher verstärkt und noch 6,5 g Glutakonsäure und 10 g Kaliumkarbonat in 10 ccm Wasser zugegeben.

Während der ganzen Dauer der Elektrolyse wurde in den Kathodenraum Kohlensäure eingeleitet, um das frei werdende Kalium zu binden.

Das Anodengas wurde in Portionen von je 100 ccm aufgefangen und analysiert.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest
1	34,8	46,4	18,8
2	52,0	34,4	13,6
3	40,4	40,0	19,6
4	56,0	32,0	12,0
5	71,8	18,1	10,1

Der Kohlensäuregehalt ist natürlich sehr schwankend, da das überschüssige freie Alkali einen Teil der Kohlensäure als Bikarbonat bindet.

Der unter der Rubrik „Rest“ von 1 und 2 gesammelte Kohlenwasserstoff brannte mit leuchtender rußender Flamme. Von 21,1 ccm wurden 16,8 ccm in der ammoniakalischen Kupfer-

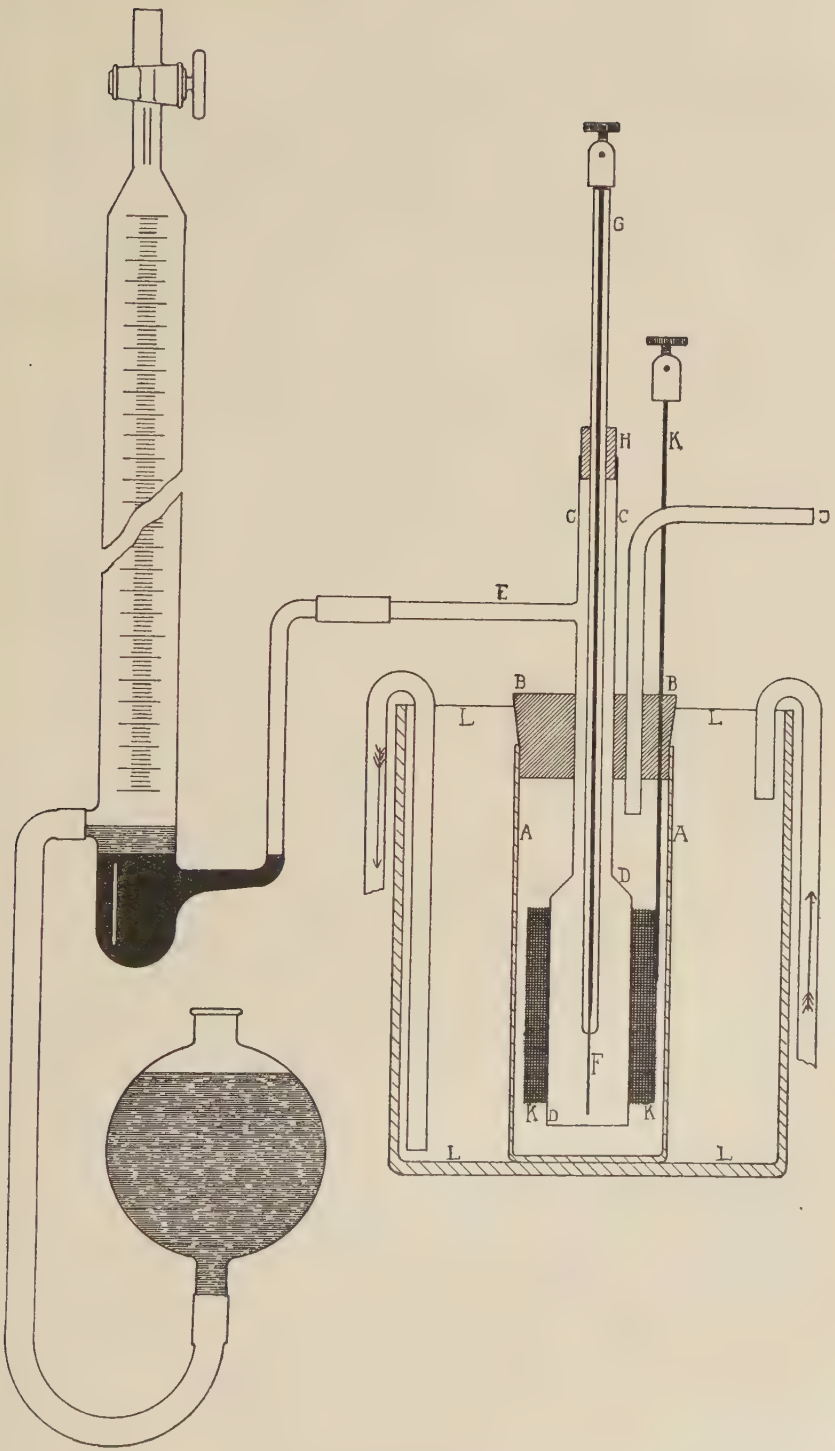


Fig. 7.

chlorürlösung unter Bildung eines rotbraunen Niederschlages absorbiert. Der Rest brannte mit blaßblauer Flamme, war also Wasserstoff. Sein Vorkommen ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß bei den Niveauschwankungen im Anoden- und Kathodenraum Wasserstoffbläschen von der Kathode weg in den Raum der Glocke gesaugt wurden und sich so dem Anodengase beimengten.

3, 4 und 5 brannten ebenfalls mit leuchtender Flamme. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wurden von 20,4 ccm Gas 15,3 ccm absorbiert unter Bildung eines rotbraunen Niederschlags. Der Rest brannte ebenfalls mit blaßblauer Flamme, also auch hier Wasserstoff.

Für die weiteren Kupferfällungen wurde die Kuprolösung von Nagy-Ilosva[1]) verwendet, um das unangenehme Arbeiten mit der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zu umgehen: 1 g kristallisiertes Kupfersulfat wurde in einem 50 ccm Kölbchen in wenig Wasser gelöst, 4 ccm 20% Ammoniak zugegeben und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat zugefügt.

Dann wurde tüchtig durchgeschüttelt und mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt.

In dieser Lösung gab das von Kohlensäure befreite Anodengas zuerst eine rosenrote Färbung, dann eine prächtige, dunkelkarminrote Fällung.

Es wurde nun eine größere Menge des Niederschlags dargestellt, um daraus durch Zersetzung den Kohlenwasserstoff möglichst rein zu gewinnen.

Ferner wurde nach der Vorschrift von Gattermann[2]) aus Natriumalkoholat und Äthylenbromid Azetylen dargestellt, das in einem mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Gasometer aufbewahrt wurde. Dieses Azetylen gab den gleichen Niederschlag wie das Anodengas.

Inzwischen wurden der Elektrolysierflüssigkeit 5 ccm entnommen, angesäuert und 5mal mit je 40 ccm Äther ausgeäthert.

Die Auszüge wurden mit Chlorkalzium getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte unterm Mikroskop die gleiche einheit-

[1]) Berichte **32**, 2697.
[2]) Ann. **178**, 111.

liche Kristallform — zu sternförmigen Aggregaten vereinigte Prismen — wie frisch umkristallisierte Glutakonsäure.

Ebenso waren die Schmelzpunkte übereinstimmend, beide waren bei 130—131°.

Später schied sich ziemlich viel Bikarbonat aus, das abfiltriert wurde. Dabei wurde die ganze Elektrolysierflüssigkeit mit je 50 ccm 4mal ausgeäthert, um etwaige Polymerisationsprodukte des gebildeten Kohlenwasserstoffs zu bekommen. Der ätherische Auszug wurde nach dem Trocknen mit Kalziumchlorid abdestilliert, wobei jedoch kein Rückstand blieb.

Es wurde auch noch untersucht, ob sich keine Essigsäure und damit Äthan gebildet habe. Das von Kohlensäure befreite Anodengas wurde mit Pyrogallol und Kuprolösung behandelt, der Rest brannte jedoch mit blaßblauer Flamme, also kein Äthan. Somit hat bei der Elektrolyse keine Essigsäurebildung stattgefunden.

Es wurde nun ein Teil des Kupferniederschlags, der durch Einleiten von Anodengas in Kuprolösung entstanden war, durch mehrmaliges Dekantieren bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gereinigt.

Ebenso wurde mit chemisch dargestelltem Azetylen in Kuprolösung ein Niederschlag erzeugt und in gleicher Weise gereinigt.

Die beiden Kupferverbindungen wurden nebeneinander in folgender Weise analysiert:

Der Niederschlag wurde in gewogene Filtrierröhren einfiltriert, mehrmals durchgewaschen, das Wasser zuletzt durch Alkohol ersetzt, dieser schließlich durch Äther verdrängt, und dann wurde bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Hierauf wurde gewogen, die Kupferverbindung mit Salpetersäure zersetzt und samt dem Asbest aus dem Röhrchen in ein Becherglas gespült. Dann wurde auf dem Wasserbad eine Stunde erwärmt, um allen Kohlenwasserstoff wegzutreiben und schließlich filtriert. In dieser salpetersauren Lösung wurde das Kupfer dann elektrolytisch bestimmt.

A. Kupferverbindung aus dem Anodengas:

I. 0,0580 g Substanz gaben 0,0391 g Cu,

II. 0,0901 g Substanz gaben 0,0609 g Cu;

B. Azetylenkupfer:

III. 0,0828 g Substanz gaben 0,0560 g Cu.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu-Verbindung des Anodengases Cu =	67,42	67,59	—
Azetylenkupfer Cu =	—	—	67,63

Aus dem durch Einleiten des Anodengases in Kuprolösung erhaltenen Niederschlage wurde nun in folgender Weise der reine Kohlenwasserstoff dargestellt:

Ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Stopfen stand mit einem Kohlensäureapparat, der luftfreie Kohlensäure lieferte, in Verbindung. Durch die zweite Bohrung ging ein Tropftrichter, und in der dritten Bohrung saß ein Gasableitungsrohr, das zu einem Azotometer führte. In das Kölbchen wurde nun die Kupferverbindung gebracht, und das Azotometer wurde mit 50% Kalilauge gefüllt. Nachdem dann wie bei einer N-Bestimmung sämtliche Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure verdrängt war, wurde durch den Tropftrichter langsam Salzsäure eingetropft und dadurch die Verbindung zersetzt. Hatte sich eine klare Lösung gebildet, so wurde schließlich noch erwärmt und durch einen weiteren Kohlensäurestrom alles Gas in das Azotometer getrieben. Dieser Apparat wurde später auch zu quantitativen Bestimmungen benutzt.

Im gleichen Apparate wurde unter gleichen Bedingungen Azetylenkupfer zersetzt und dadurch sehr reines Azetylen dargestellt.

Mit jedem dieser beiden Gasvolumen wurde in frisch bereiteter Kuprolösung ein Niederschlag dargestellt, der in je zwei Hälften geteilt wurde.

Mit der einen wurde eine Kupferbestimmung durchgeführt, die andere Hälfte wurde abgesaugt, im Vakuumexsikkator getrocknet und der Azetylengehalt im obigen Apparate bestimmt.

A. Kupferverbindung aus dem Anodengas:

I. 0,9237 g Substanz gaben 0,6248 g Cu;

B. Azetylenkupfer:

II. 0,7493 g Substanz gaben 0,5064 g Cu.

	Gefunden:	
	I.	II.
Cu-Verbindung des Anodengases Cu =	67,64	—
Azetylenkupfer Cu =	—	67,58

Bestimmung der Gasmengen aus den getrockneten Kupferverbindungen:

A. Kupferverbindung aus dem Anodengas:

I. 0,2436 g Substanz gaben 20,8 ccm Gas bei 22° u. 741 mm Druck.

B. Azetylenkupfer:

II. 0,1648 g Substanz gaben 14,1 ccm Gas bei 21° u. 741 mm Druck.

		Gefunden:	
		I.	II.
Cu-Verbindung des Anodengases:	Gas =	8,93	—
Azetylenkupfer:	C_2H_2 =	—	8,97

Die letzten Analysen sowie die sonstigen Reaktionen beweisen also, daß der bei der Elektrolyse von Glutakonsäure gebildete Kohlenwasserstoff vollständig identisch ist mit

Azetylen.

Nachdem die Elektrolysierflüssigkeit einige Tage lang fortwährend unter Strom gestanden war, wurde sie dünnflüssig und farblos. Eine vorgenommene Analyse zeigte einen Sauerstoffgehalt von fast 100%.

Die Lösung wurde nun sofort mehrmals ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Es blieb nicht der geringste Rückstand.

Hierauf wurde stark angesäuert und nochmals ausgeäthert. Die Auszüge hinterließen nach dem Trocknen und Abdestillieren nur einen ganz minimalen Rückstand.

Der salzsaure Rückstand wurde am Wasserbad zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Kristallmasse erwies sich als rein anorganisch.

Die Glutakonsäure ist also vollständig zersetzt worden.

B. Elektrolyse der Citrakonsäure.

26 g Citrakonsäure wurden in 25 ccm Wasser gelöst, sodann allmählich 32 g Kaliumkarbonat zugegeben. Es bildete sich zunächst das anscheinend schwer lösliche saure Kaliumsalz, das sich bei weiterem Zusatz von Karbonat wieder auflöste. Dann wurden noch 8 g Kaliumkarbonat zugefügt und die Lösung am Wasserbad auf 60 ccm eingedampft.

Das entweichende Anodengas wurde ebenfalls in Mengen von je 100 ccm aufgefangen und analysiert.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest	Nr.	% CO_2	% O	% Rest
1	27,8	12,8	59,4	6	47,2	13,5	39,3
2	27,6	14,0	58,4	7	56,6	8,1	35,3
3	33,4	11,0	55,6	8	55,2	8,0	36,8
4	29,2	13,6	57,2	9	57,8	7,2	35,0
5	43,2	10,4	46,4	10	58,6	7,8	33,6

Mit den unter „Rest“ gesammelten Gasen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. Es brannte mit hell leuchtender rußender Flamme.

2. Es erzeugte nach Kutscheroff beim Einleiten in alkalische Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium einen flockigen Niederschlag, der aus Alkohol in langen glänzenden Nadeln von knoblauchartigem Geruch kristallisierte.

3. Beim Einleiten in Sublimatlösung entstand ein dichter Niederschlag, der sich beim Erhitzen zusammenballte.

4. Von Kuprolösung wurde das Gas fast vollständig unter Bildung eines gelben Niederschlags absorbiert. Von 40,4 ccm wurden 38,6 ccm absorbiert. Der Rest brannte mit blaßblauer Flamme, also Wasserstoff. Sein Auftreten wird auf dieselbe Weise wie bei der Glutakonsäure zu erklären sein.

Nachdem durch diese Untersuchungen der an der Anode entstehende Kohlenwasserstoff als Allylen identifiziert war, wurde weiter elektrolysiert und das Anodengas durch Brom geleitet, bis dieses fast entfärbt war. Das überschüssige Brom wurde mit Soda weggenommen und die Lösung mehrmals ausgeäthert. Hiebei machte sich eine stark reizende Wirkung der Dämpfe auf die Augenschleimhaut bemerkbar, wie dies schon Oppenheim[1]) erwähnt hat.

Die ätherische Lösung wurde mit Kalziumchlorid getrocknet und abdestilliert, wobei ein schwach gelbgefärbtes Öl zurückblieb. Das Bromid wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nach Oppenheim soll das Tetrabromid bei 10 mm Druck zwischen 110 und 130° übergehen.

Es gingen auch hier bei 10 mm Druck bis zu 115° nur geringe Mengen, zwischen 116 und 119° die Hauptmenge über.

Das Bromid war eine farblose, ölige Flüssigkeit von deutlich kampherartigem Geruch.

[1]) Ann. 132, 124.

Die Analyse stimmte auf ein Tetrabromid.
0,3775 g Substanz gaben 0,7849 g AgBr.

Berechnet für $C_3H_4 \cdot Br_4$:	Gefunden:
Br 88,89.	88,48.

C. Elektrolyse der Mesakonsäure.

26 g Mesakonsäure wurden mit 15 ccm Wasser übergossen und zu diesem Brei allmählich 32 g Kaliumkarbonat zugegeben. Bei weiterem Zusatz von 15 ccm Wasser löste sich alles beim Erwärmen am Wasserbad. Sodann wurden noch 8 g Kaliumkarbonat zugegeben. Beim Abkühlen schied sich mesakonsaures Kalium aus, so daß also die Lösung ihre Höchstkonzentration erreicht hatte.

Um Vergleiche anstellen zu können, wurde die gleiche Apparatur zur Elektrolyse von Citrakonsäure aufgestellt und nach Bedarf in Betrieb gesetzt.

Auch hier wurde das Anodengas in Portionen von je 100 ccm aufgefangen und analysiert.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest
1	36,4	14,5	49,1
2	46,8	19,2	34,0
3	47,6	20,4	32,0
4	47,4	20,6	32,0
5	47,2	20,4	32,4
6	49,0	18,9	32,1

Zur Vergleichung wurden ebenfalls die unter „Rest“ verzeichneten Volumina den folgenden Reaktionen unterworfen:

1. Der Kohlenwasserstoff brannte mit hell leuchtender, rußender Flamme und hatte den typischen Geruch des Allylens.

2. Von 15,0 ccm wurden in der Kuprolösung 14,4 ccm unter kanariengelber Fällung absorbiert, der Rest brannte mit bläulicher kaum sichtbarer Flamme, also Wasserstoff. Sein Auftreten ist wie bei der Glutakonsäure zu erklären.

3. In alkalischer Quecksilberjodidjodkaliumlösung entstand ein flockiger Niederschlag, der aus Alkohol in langen glänzenden Nadeln kam, die denselben unangenehmen Geruch wie der mit dem Anodengas der Citrakonsäure erzeugte Niederschlag hatten.

Die Kupferverbindung ist sehr voluminös und verglimmt in trockenem Zustande lebhaft beim Erhitzen. Sie wurde in analoger Weise wie beim Azetylenkupfer analysiert.

Zugleich wurde mit dem Allylen aus der Citrakonsäure die Kupferverbindung dargestellt und die Analysen nebeneinander ausgeführt.

A. Kupferverbindung aus dem Anodengas der Mesakonsäure:

I. 0,0729 g Substanz gaben 0,0457 g Cu,

II. 0,0531 g Substanz gaben 0,0331 g Cu;

B. Kupferverbindung aus Allylen:

III. 0,1532 g Substanz gaben 0,0954 g Cu,

IV. 0,0868 g Substanz gaben 0,0543 g Cu.

		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Kupferverbindung aus					
Mesakonsäure	Cu = 62,60	62,34	—	—	
Allylenkupfer	Cu = —	—	62,27	62,56.	

Das weiterhin dargestellte Anodengas wurde in Brom geleitet, bis dieses entfärbt war. Dann wurde das gebildete Bromid genau so weiter behandelt wie bei der Citrakonsäure. Auch hier machte sich der die Augen reizende Geruch bemerkbar.

Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum ging bei 10 mm Druck und zwischen 110 und 120° die Hauptmenge des Bromids über. Es wurde nochmals fraktioniert und diesmal bei 10 mm Druck die zwischen 117 und 119° übergehende Fraktion aufgefangen. Die Analyse stimmte auf ein Tetrabromid.

0,5559 g Substanz gaben 1,1580 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:
$C_3H_4Br_4$:	
Br = 88,89	88,64.

Durch die vorstehenden Analysen ist die Identität der Kupfer- und Bromverbindungen sowie der Gase, welche diese Verbindungen erzeugten, nachgewiesen.

D. Elektrolyse der Itakonsäure.

26 g Itakonsäure wurden in 25 ccm Wasser gelöst und in kleinen Portionen in eine Lösung von 32 g Kaliumkarbonat in 25 g Wasser gegeben. Sodann wurden der hellgelben Lösung

noch 8 g Kaliumkarbonat zugefügt und das Ganze filtriert. Von dem entweichenden Kathodengas wurden wie bei den vorhergehenden Analysen je 100 ccm aufgefangen und elektrolysiert.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest
1	29,2	51,0	19,8
2	32,8	56,0	11,2
3	27,4	49,2	23,4
4	27,4	48,0	24,6
5	26,4	49,6	24,0

Der von 1—5 gesammelte „Rest" brannte mit nicht leuchtender, blauer Flamme und wurde von Kuprolösung ohne Niederschlag zum größten Teil absorbiert. Der Rest brannte mit schwach bläulicher Flamme, also Wasserstoff.

Für die folgende Elektrolyse wurde eine stärkere Konzentration gewählt. Es wurden noch 40 g Kaliumkarbonat und 26 g Itakonsäure zugegeben.

Als Reaktionen auf etwa gebildetes Allylen wurden die charakteristischen Fällungen in alkalischer Merkurijodidjodkaliumlösung und Kuprolösung benutzt.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest
6	73,4	22,1	4,5
7	62,8	31,0	6,2
8	56,6	34,8	8,6
9	52,0	35,8	12,2
10	50,0	32,8	17,2
11	45,4	27,4	27,2
12	41,0	22,4	36,6

Der von 6—12 gesammelte „Rest" brannte mit sehr schwach leuchtender Flamme. Von Kuprolösung wurden von 81 ccm unter Bildung eines minimalen gelben Niederschlags 62 ccm absorbiert. Der Rest brannte mit blaßblauer Flamme. Das Gas bestand also aus einer Spur Allylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Die Bildung des Allylens ist nach Aarland[1]) in der Weise zu erklären, daß sich etwas Itakonsäure durch die Einwirkung des Stromes in Citrakonsäure umgelagert hatte, die dann, ebenfalls elektrolysiert, Allylen bildete.

[1]) J. prakt. Chem. 6, 267.

Um nun zu konstatieren, ob bereits eine Umlagerung stattgefunden hätte, wurden 5 ccm der bereits elektrolysierten Lösung mit Salzsäure angesäuert, mehrmals ausgeäthert, der Auszug getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert und ergab nur eine ganz geringe Menge von rechteckigen Prismen, während Citrakonsäure aus Benzol in lanzettförmigen Blättchen kristallisierte.

Der Rückstand wurde nun aus Alkohol umkristallisiert und ergab durchaus gleichartige rechteckige Prismen.

Der gleiche Versuch wurde mit 5 ccm noch nicht elektrolysierter Flüssigkeit durchgeführt. Hier ergab der Benzolauszug die gleiche minimale Kristallmenge von derselben Form wie vorher, und ebenso war die Kristallform des Rückstandes aus Alkohol vollständig identisch mit der des vorhergehenden Rückstandes.

Somit ist nachgewiesen, daß durch den Alkalizusatz allein keine Umlagerung stattgefunden hatte. Ebenso war noch keine Umlagerung während der Elektrolyse eingetreten.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest	Nr.	% CO_2	% O	% Rest
13	43,0	38,2	18,8	21	52,0	29,2	18,8
14	40,6	40,2	19,2	22	31,0	39,0	30,0
15	45,2	36,8	18,0	23	32,4	37,6	30,0
16	45,0	36,2	18,8	24	43,8	29,8	26,4
17	48,0	34,6	17,4	25	44,6	29,2	26,2
18	46,8	35,6	17,6	26	44,4	28,6	27,0
19	51,4	30,4	18,2	27	51,2	20,8	28,0
20	50,8	30,0	19,2				

Zwischen 21 und 22 wurden der Elektrolysierflüssigkeit 4 ccm entnommen und in der gleichen Weise wie vorher geprüft. Es ergaben sich jedoch nur einheitliche Itakonsäurekristalle.

13 ergab ein Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brannte. Um nun das Allylen von eventuell gebildetem Allen zu trennen, wurde bei den 15 obigen Analysen das unter „Rest“ stehende Gas noch in die Kuprolösung gegeben, wo es jedesmal bis auf 2—3 ccm unter Bildung eines minimalen gelben Niederschlags absorbiert wurde.

Hieraus wurde es wieder gesammelt und brannte mit sehr schwach leuchtender Flamme. Nach Demjanoff[1]) erzeugt Allen

[1]) J. prakt. Chem. 38, 202.

in Sublimatlösung einen Niederschlag. Hierin wurden von 33,4 ccm Gas 0,4 ccm unter Bildung einer schwachen Trübung, die auch nach dreitägigem Stehen keinen Niederschlag gab, absorbiert. Das in die Bürette zurückgefüllte Gas brannte mit kaum sichtbarer Flamme, es war also Wasserstoff.

Diese 0,4 ccm Gas, die als Allen anzusehen sind, stammen von 15 Analysen à 100 ccm und bedeuten also ca. 0,026% Allen im Anodengas der Itakonsäure.

Bei den folgenden Analysen wurde kein Allen mehr erhalten, sondern nur Spuren von Allylen bei 28—32.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest	Nr.	% CO_2	% O	% Rest
28	44,1	29,9	26,0	38	64,0	21,2	14,8
29	45,1	30,0	24,9	39	48,8	41,4	9,8
30	52,0	24,0	24,0	40	36,4	43,4	20,2
31	53,0	21,6	25,4	41	31,4	53,8	14,8
32	57,0	23,0	20,0	42	30,0	53,4	16,6
33	38,4	55,6	6,0	43	56,0	20,0	24,0
34	61,6	31,2	7,2	44	47,6	32,2	20,2
35	68,2	22,6	9,2	45	48,3	34,1	17,6
36	75,2	16,6	8,2	46	50,0	30,7	19,3
37	71,6	21,1	7,3	47	46,4	38,2	15,4

Der von 28—32 aufgesammelte Rest brannte mit ganz schwach leuchtender Flamme. Von 38,6 ccm wurden in der Kuprolösung 34,7 ccm absorbiert, der Rest brannte mit blaß bläulicher Flamme, also Wasserstoff.

33—42 ergaben ein Gas, das mit nichtleuchtender Flamme brannte. Von 11,2 ccm wurden 8,3 ccm in Kuprolösung absorbiert, der Rest war Wasserstoff.

Bei 43—47 wurde eine derartige Konzentration angewendet, daß das itakonsaure Kali bereits auskristallisierte. Die 5 Restvolumina wurden einzeln analysiert.

Nr.	Flamme	Vol.	In Kuprolösung absorbiert	Rest	Flamme
43	Nichtleuchtend	19,2	15,8	3,4	Nichtleuchtend
44	„	18,4	15,8	2,6	„
45	„	15,7	11,9	3,8	„
46	„	16,0	13,5	2.5	„
47	„	12,3	9,3	3,0	„

Das Anodengas bestand also bei den 5 letzten Analysen aus:

1. Kohlensäure ca. 50%,
2. Sauerstoff ca. 30%,
3. Kohlenoxyd ca. 17%,
4. Wasserstoff ca. 3%.

Die Resultate der elektrolytischen Zersetzung der 4 Isomeren Citra-, Mesa-, Ita- und Glutakonsäure

$CH_3 - C \cdot COOH = CH \cdot COOH$ Citrakonsäure,
$CH_3 - COOH \cdot C = CH \cdot COOH$ Mesakonsäure,
$CH_2 = C \cdot COOH - CH_2 \cdot COOH$ Itakonsäure,
$COOH - CH_2 - CH = CH - COOH$ Glutakonsäure,

können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Citrakon- und Mesakonsäure bildeten Allylen.

Bei Itakonsäure wurde unter unseren Versuchsbedingungen in Übereinstimmung mit Béhal[1]) und im Gegensatz zu Aarland[2]) kein Allen nachgewiesen. Die Zersetzung erfolgte derart, daß überhaupt nur minimale Mengen eines brennbaren Kohlenwasserstoffes nachgewiesen werden konnten.

Glutakonsäure lieferte Azetylen. Wie diese Bildung zu erklären ist, müssen spätere Untersuchungen zeigen.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. F. Henrich ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung vorliegender Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Ann. de Chem. et de Phys. 1889, 367.
[2]) J. prakt. Chem. 7, 146.

Lebenslauf.

Ich, Adolf Herzog, wurde geboren am 21. September 1882 zu Würzburg als Sohn des Kaufmannes Max Herzog und seiner Ehefrau Sophie, geb. Keller. Nachdem ich im Juli 1901 das kgl. Realgymnasium München mit dem Reifezeugnis verlassen hatte, widmete ich mich dortselbst dem Studium des Maschinen-Ingenieurfaches an der kgl. technischen Hochschule. Im Oktober 1903 ging ich an die kgl. Universität München über, um dort Chemie zu studieren. Diese verließ ich im Oktober 1906, wo ich die kgl. Universität Erlangen bezog. Dort erhielt ich nach abgelegtem Verbandsexamen die vorstehende Arbeit als Promotionsarbeit.